

## COMPOSITION FOR MATERIALS OF ELECTRIC AND ELECTRONIC PARTS AND ELECTRIC AND ELECTRONIC PARTS

**Publication number:** JP2000119527

**Publication date:** 2000-04-25

**Inventor:** FUJITA MASAYUKI; HASEGAWA NOBUHIRO; KITANO KENICHI; NAKAGAWA YOSHIKI

**Applicant:** KANEKA FUCHI CHEMICAL IND

**Classification:**

- **international:** *H05K3/28; C08G77/442; C08L83/10; H01L23/29; H01L23/31; H05K3/28; H05K3/28; C08G77/00; C08L83/00; H01L23/28; H05K3/28; (IPC1-7): H05K3/28; C08L83/10; C08G77/442; H01L23/29; H01L23/31*

- **european:**

**Application number:** JP19990228191 19990812.

**Priority number(s):** JP19990228191 19990812; JP19980228030 19980812

**Report a data error here**

### Abstract of JP2000119527

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition for materials of electric and electronic parts excellent in electrical characteristics, heat resistance, weathering and water resistance by formulating a specific vinyl polymer as the principal component. **SOLUTION:** This composition for electric and electronic parts comprises the vinyl polymer having at least one crosslinking silyl group expressed by formula  $-\text{Si}(\text{R1})_2\text{-b}(\text{Y})\text{b-O-}\text{Jm-Si}(\text{R2})_3\text{-a}(\text{Y})\text{a}$  [R1 and R2 are each an 1 to 20C alkyl, a 6 to 20C aryl, a 7 to 20C aralkyl or the like; Y is a hydrolysable group such as OH or alkoxy or the like; a is an integer of 0 to 3; b is an integer of 0 to 2; m is 0 to 19, with the proviso  $(a+mb) \geq 1$ ], obtained by living radical polymerization or atom transfer radical polymerization, and the polymer has a narrow molecular weight distribution  $\leq 1.8$ , for example, (meth)acrylate polymer as the principal component and is capable of crosslinking by absorbing moisture.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-119527

(P2000-119527A)

(43)公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコト<sup>\*</sup> (参考)

C 08 L 83/10

C 08 L 83/10

C 08 G 77/442

C 08 G 77/442

H 01 L 23/29

H 05 K 3/28

23/31

H 01 L 23/30

// H 05 K 3/28

C

R

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平11-228191

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(22)出願日 平成11年8月12日(1999.8.12)

(72)発明者 藤田 雅幸

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵

化学工業株式会社機能性樹脂R Dセンター

神戸研究所

(31)優先権主張番号 特願平10-228030

(72)発明者 長谷川 伸洋

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵

化学工業株式会社機能性樹脂R Dセンター

神戸研究所

(32)優先日 平成10年8月12日(1998.8.12)

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気、電子部品材料用組成物および電気、電子部品材料

(57)【要約】

【課題】 一液化が可能であり、加工性、電気特性、耐熱性、耐候性および耐水性などに優れた電気、電子部品材料用組成物、並びにそれを硬化してなる電気、電子部品\*

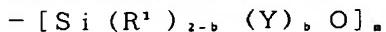
\* 品材料を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする電気、電子部品材料用組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される架橋性シリル基\*



式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または(R')<sub>a</sub>SiO<sub>b</sub>で表されるトリオルガノシロキシ基を示す。(式中、R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。複数のR'は同一であってもよく又は異なっていてもよい)。R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示す。Yが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を示す。bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数を示す。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足する。

【請求項2】 ビニル系重合体の分子量分布が1.8未満である請求項1記載の電気、電子部品材料用組成物。

【請求項3】 ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体である請求項1～2のうちいずれか1項に記載の電気、電子部品材料用組成物。

【請求項4】 ビニル系重合体の製造法がリビングラジカル重合法であることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項に記載の電気、電子部品材料用組成物。

【請求項5】 ビニル系重合体の製造法が原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載の電気、電子部品材料用組成物。

【請求項6】 一般式(1)で表される架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有する請求項1～5のうちいずれか1項に記載の電気、電子部品材料用組成物。

【請求項7】 一般式(1)で表される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体が、(1)有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによりハロゲン原子を末端に有するビニル系重合体を合成する工程、(2)前記工程(1)で得られるハロゲン原子を末端に有するビニル系重合体とアルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する工程、および、(3)前記工程(2)で得られる末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の末端アルケニル基に、一般式(1)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基を含有する置換基に変換する工程により得られる重合体である請求項1～6のうちいずれか1項に記載の電気、電子部品材料用組成物。

【請求項8】 一般式(1)で表される架橋性シリル基を有するビニル系重合体が以下の工程：

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法によ

\*を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする電気、電子部品材料用組成物。



り重合することにより、ビニル系重合体を合成する工程、(2)前記工程(1)で得られるビニル系重合体と重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物とを反応させることにより末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する工程、および、(3)前記工程(2)で得られる末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の末端のアルケニル基に、一般式(1)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基を含有する置換基に変換する工程により得られる重合体である、請求項1～6のうちいずれか1項に記載の電気、電子部品材料用組成物。

【請求項9】 請求項1～8のうちいずれか1項に記載の電気、電子部品材料用組成物を、湿分を吸収することにより架橋硬化できるように梱包した一液型電気、電子部品材料用組成物。

【請求項10】 請求項1～9のうちいずれか1項に記載の電気、電子部品材料用組成物を硬化させてなる電気、電子部品材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気、電子部品材料用組成物および電気、電子部品材料に関する。さらに詳しくは、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基(以下、架橋性シリル基とも言う)を少なくとも一個有するビニル系重合体を含有してなる電気、電子部品材料用組成物および該組成物を硬化させてなる電気、電子部品材料に関する。

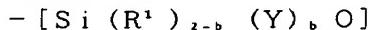
【0002】

【従来の技術】電気、電子部品材料用組成物としては、各種の硬化性樹脂が広範な用途に用いられている。例えば、半導体封止用樹脂、回転用含浸樹脂、絶縁用ワニス、プリント配線基板用絶縁材料、プリント配線基板用含浸樹脂、電子部品用コーティング剤、電子部品用ボッティング剤、電気、電子部品用接着剤、電子部品放熱用コンパウンドなどの用途には、エポキシ樹脂、イミド樹脂、アミドイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂などの硬化性樹脂が用いられている。しかしながらこれらの硬化性樹脂は、概ね加熱して加工することが必要であるために、加工行程が複雑になり、高温に弱い部品の場合には使用できないなどの問題があった。

【0003】架橋性の液状シリコーンゴムは、加熱する必要がないためこののような問題がなく、また硬い樹脂を用いた場合に線膨張率の違いからポンディング線の切断などの悪影響を及ぼすなどの点から、ゴム状の硬化物が必要な場合に用いられている。しかしながら、製品中の低分子量シリコーン化合物が電気接点障害を引き起こす

など電気特性上問題があった。これを防ぐために製品中の低分子量シリコーン含有量を低減した電気接点障害対策用の製品が上市されているが、製造に手間がかかり高価なものになるという問題があった。

【0004】特開平1-165648号公報には、低分子シリコーンを含有しないので電気特性上問題がないとして、架橋性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を用いることが提案されている。しかしながら、これを主成分とする電気、電子部品材料用組成物は、粘度が高いため取り扱いに不便であり、また樹脂の透湿性が低いことから架橋による硬化反応の進行が著しく遅いので一液化は困難であるという問題があった。  
\*



式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はいずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または (R')<sub>n</sub> SiO-で表されるトリオルガノシロキシ基を示す。R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。複数のR' は同一であってもよく、異なっていてもよい。R<sup>1</sup> または R<sup>2</sup> がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示す。Yが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を示す。bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数を示す。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足する。

【0007】本発明はまた、上記電気、電子部品材料用組成物を硬化させて得られる電気、電子部品材料もある。以下に、本発明を詳述する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の電気、電子部品材料用組成物は、上記一般式(1)で表される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする。

【0009】上記一般式(1)において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または (R')<sub>n</sub> SiO-で表されるトリオルガノシロキシ基を示す。R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。複数のR' は同一であってもよく、異なっていてもよい。R<sup>1</sup> または R<sup>2</sup> がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

【0010】上記一般式(1)において、Yは、水酸基または加水分解性基を示す。Yが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yの総和は1～5個の範囲が好ましい。

【0011】上記加水分解性基としては特に限定されず、例えば水素、ハロゲン原子、アルコキシル基、アシルオキシル基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基、アルケニルオキシ

#### \* 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の現状に鑑みて、一液化が可能であり、加工性、電気特性、耐熱性、耐候性および耐水性などに優れた電気、電子部品材料用組成物、並びにそれを硬化してなる電気、電子部品材料を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)で表される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする電気、電子部品材料用組成物である。  
10



(1)  
基等を挙げることができる。これらのうち加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシル基が好ましい。

【0012】上記一般式(1)において、aは0、1、2または3を示し、bは0、1または2を示し、mは整数を示す。Yは1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができる。a、bおよびmは、a+m b ≥ 1を満足する。すなわち、上記一般式(1)中に少なくとも1個のYを含む。  
20

【0013】上記架橋性シリル基を構成するケイ素原子は、1個存在していてもよく、2個以上存在していてもよい。シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度まであってもよいことからmは0～19であることが好ましい。

【0014】上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ベンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイール、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、ヤー(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル

酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸バーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジバーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロメチル-2-バーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；バーフルオロエチレン、バーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、ブロビルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を示す。

【0015】上記ビニル系重合体としては、物性面から、上記のモノマーのうち(メタ)アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて合成することにより得られる(メタ)アクリル系重合体が好ましい。

【0016】上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量は、特に限定されないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500未満であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000を超えると、取り扱いが困難になる。

【0017】上記ビニル系重合体の分子量分布、すなわち重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ )については特に制限はない。しかし、電

気、電子部品材料用組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るために、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0018】通常のフリーラジカル重合を用いた場合、得られる重合体の分子量分布が一般的には2以上と広く、粘度が高くて取り扱いが困難であるという問題があった。そこで上記ビニル系重合体の合成では、分子量分布が狭く粘度が低いので、組成物としての加工性に優れたビニル系重合体が得られる、リビングラジカル重合法を用いるのが好ましい。

【0019】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されない。しかし、モノマーの汎用性および制御の容易性の点から、ラジカル重合法により主鎖に直接架橋性シリル基を導入する方法、および、1段階あるいは数段階の反応で架橋性シリル基に変換できる特定の官能基を有するビニル系重合体をラジカル重合法により得た後、この特定の官能基を架橋性シリル基に変換する方法が好ましい。

【0020】架橋性シリル基を含む特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することができる「制御ラジカル重合法」に分類することができる。

【0021】「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0022】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重

合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0023】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0024】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い( $M_w/M_n$ が1.1～1.5程度)重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0025】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0026】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0027】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0028】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好まし

い。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0029】上記原子移動ラジカル重合の開始剤としては特に限定されず、例えば有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を挙げができる。上記の特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物としては、例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物等を挙げができる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0030】上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、例えば、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体等を挙げができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げができる。なかでも、銅の錯体がより好ましい。

【0031】上記1価の銅化合物としては特に限定されず、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等を挙げができる。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2,2'-ビビリジル及びその誘導体、1,10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。

【0032】また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ( $RuCl_2(PPh_3)_3$ ) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のピストリフェニルホスフィン錯体 ( $FeCl_2(PPh_3)_3$ )、2価のニッケルのピストリフェニルホスフィン錯体 ( $NiCl_2(PPh_3)_3$ )、及び、2価のニッケルのピストリブチルホスフィン錯体 ( $NiBr_2(PBu_3)_3$ ) も、触媒として好適である。

【0033】上記重合反応は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系

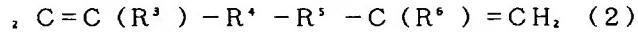
溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等を挙げができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】また上記原子移動ラジカル重合は、0～200°Cの範囲で行うことができる。好ましくは、室温～150°Cの範囲である。

【0035】次に、上記一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下の(A)～(E)の方法において具体的に例示して説明するがこれらに限定されるものではない。

(A) ヒドロシリル化触媒存在下で、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させる方法。

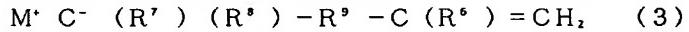
(B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体 \*



式中、R<sup>3</sup>は水素またはメチル基を示す。R<sup>4</sup>は-C(O)-、またはo-、m-もしくはp-フェニレン基を示す。R<sup>5</sup>は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を示す。R<sup>6</sup>は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。

【0038】なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、得られる架橋体にゴム的な性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0039】(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどの重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物※



式中、R<sup>\*</sup>は上述したものと同様である。R<sup>''</sup>およびR<sup>\*</sup>はともにカルバニオンC<sup>-</sup>を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を示す。R<sup>9</sup>は直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～10の2価の有機基を示す。M<sup>+</sup>はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す。R<sup>''</sup>、R<sup>\*</sup>の電子吸引基としては、-CO<sub>2</sub>R、

\*に、架橋性シリル基およびイソシアネート基等の水酸基と反応し得る官能基を併せ持つ化合物を反応させる方法。

(C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、重合性のアルケニル基および架橋性シリル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。

(D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法。

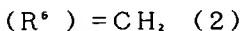
10 (E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法。

【0036】上記合成法(A)において用いられるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては特に限定されず、例えば次に述べる(A-a)～(A-j)の方法などを挙げることができる。

【0037】(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式(2)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。H

20

20 (A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式(2)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。H



※物を第2のモノマーとして反応させる方法。

【0040】以下の(A-c)～(A-f)の方法は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する重合体から、上記アルケニル基を少なくとも1個有する重合体を得る方法である。なお、上記反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する重合体は、後述する(E-a)および(E-b)の方法により得ることができる。

【0041】(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、アリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫に代表されるアルケニル基含有有機金属化合物を反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。

【0042】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(3)等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



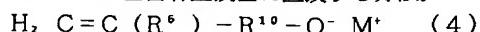
-C(O)Rおよび-CNの構造を有するものが好ましい。ここでRは水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。

【0043】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、亜鉛等の金属単体又は有機金属化合物を作用させて調製したエノレートアニオンに、ハロゲンやアセチル基等の脱離基を

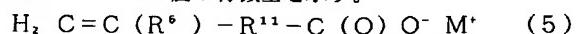
50

有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基含有カルボニル化合物、アルケニル基含有イソシアネート化合物、アルケニル基含有酸ハロゲン化物等のアルケニル基含有求電子化合物を反応させる方法。

【0044】(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(4)等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式(5)等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



式中、R<sup>e</sup>、M<sup>+</sup>は上述したものと同様である。R<sup>10</sup>は、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を示す。

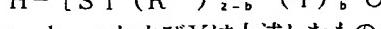


式中、R<sup>e</sup>、M<sup>+</sup>は上述したものと同様である。R<sup>11</sup>は直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を示す。

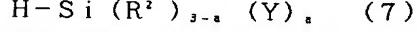
【0045】更に、上記アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることもできるが、具体的な方法としては特に限定されず、例えば下記の(A-g)~(A-j)の方法等を挙げることができる。なお上記水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は後述する(B-a)~(B-i)の方法により得ることができる。

【0046】(A-g) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0047】(A-h) 水酸基を少なくとも1個有する\*



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、a、b、mおよびYは上述したものと同様である。中でも入手容易な点から、下記一般式(7)で表される化合物が好ましく用いられる。



式中、R<sup>2</sup>、Yおよびaは上述したものと同様である。

【0053】上記合成法(A)において、上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を上記重合体のアルケニル基に付加させる際には、通常、ヒドロシリル化触媒として遷移金属触媒が用いられる。

【0054】上記遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体；白金-オレフィン錯体、白金(O)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体；RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、RhCl<sub>3</sub>、RuCl<sub>3</sub>、IrCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、PdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>、T

\* ビニル系重合体をアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物と反応させる方法。

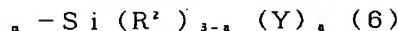
【0048】(A-i) ピリジン等の塩基存在下で、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を(メタ)アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

【0049】(A-j) 酸触媒の存在下で、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体をアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸と反応させる方法。

10 【0050】上記アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、上述した(A-a)および(A-b)の方法等の、アルケニル基を導入する際にハロゲン原子が直接関与しない場合、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。この場合制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。開始剤の汎用性が高いことからリビングラジカル重合法の中でも原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。

【0051】一方、上述した(A-c)~(A-f)の方法等の、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いるラジカル重合(原子移動ラジカル重合法)により得られる、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がより好ましい。

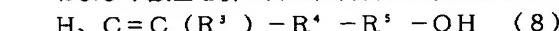
【0052】上記合成方法(A)において用いられる、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に限定されず、例えば下記一般式(6)で示される化合物等を挙げることができる。



iC<sub>1</sub>等の白金化合物以外の化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】上記合成方法(B)において、更には上記方法(A-g)~(A-j)においても用いられる、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては特に限定されず、例えば次に述べる(B-a)~(B-i)の方法等を挙げることができる。

【0056】(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに下記の一般式(8)等で表される重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は上述したものと同様である。

【0057】なお、上記重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に限

定されないが、得られる架橋体にゴム的な性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマー成分として反応させるのが好ましい。

【0058】(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

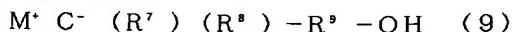
【0059】(B-c) 特開平5-262808号公報等に開示されているような方法で、水酸基含有ポリスルフィド等の水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いて上述のビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0060】(B-d) 特開平6-239912号公報、特開平8-283310号公報等に開示されている方法で、過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いて上記ビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0061】(B-e) 特開平6-116312号公報等に開示されている方法で、アルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0062】(B-f) 特開平4-132706号公報等に開示されている方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

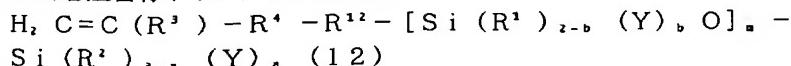
【0063】(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(9)等で表される、水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



式中、R'、R\* およびR\* は上述したものと同様である。R' およびR\* の電子吸引基としては、-CO<sub>2</sub>、R、-C(O)R および-CNの構造を有するものが特に好ましい。ここでRは上述したものと同様である。

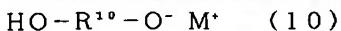
【0064】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、亜鉛等の金属単体あるいは有機金属化合物を作成させて調製したエノレートアニオンに、アルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0065】(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(10)等で表される水酸基含有オキシアニオン又は\*

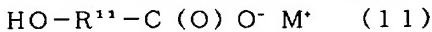


式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Y、a、b およびm は上述したものと同様である。R<sup>12</sup>は、直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を示す。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

\* 下記一般式(11)等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



式中、R<sup>10</sup>およびM<sup>+</sup> は上述したものと同様である。



式中、R<sup>11</sup>およびM<sup>+</sup> は上述したものと同様である。

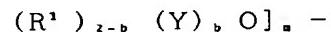
【0066】上記水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、上述した(B-a)～(B-e)等の水酸基を導入するに際してハロゲン原子が直接関与しない場合、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。この場合制御がより容易である点から(B-b)の方法がより好ましい。。開始剤の汎用性が高いことからリビングラジカル重合法の中でも原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。

【0067】また、上述した(B-f)～(B-i)の方法等の、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合には、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いるラジカル重合(原子移動ラジカル重合法)により得られる、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。この場合制御がより容易である点から(B-i)の方法がより好ましい。

【0068】上記合成方法(B)において用いられる、架橋性シリル基およびイソシアネート基等の水酸基と反応し得る官能基を合わせ持つ化合物としては特に限定されず、例えばヤーイソシアナートプロピルトリメトキシシラン、ヤーイソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、ヤーイソシアナートプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0069】また、上記合成方法(B)における反応の際には、必要により公知のウレタン化反応の触媒を使用することもできる。

【0070】上記合成方法(C)において用いられる重合性のアルケニル基および架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては特に限定されず、例えばトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート等の、下記一般式(12)で表される化合物を用いることができる。

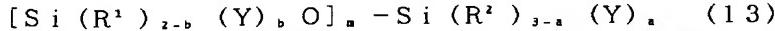
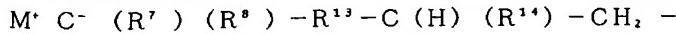


【0071】上記合成方法(C)において、上記重合性のアルケニル基および架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期は特に限定されないが、得られる架橋体にゴム的な性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期または所定のモノマーの反応

終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0072】上記合成方法(D)において用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報等に開示されているような、架橋性シリル基を有するメルカブタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどを挙げることができる。

【0073】上記合成方法(E)において、更には上記方法(A-c)～(A-f)および(B-f)～(B-i)においても用いられる、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法としては特に限定されず、例えば次に述べる(E-a)＊



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、Y、a、bおよびmは上述したものと同様である。R<sup>13</sup>は、直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を示す。R<sup>14</sup>は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の電子吸引基としては、-CO<sub>2</sub>R、-C(O)Rおよび-CNの構造を有するものが好ましい。ここでRは上述したものと同様である。

【0077】本発明の電気、電子部品材料用組成物をゴム的な性質が特に要求される用途において用いる場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましく、全て分子鎖末端にあるのがさらに好ましい。

【0078】従って、上記架橋性シリル基の少なくとも1個有するビニル系重合体を合成する際に用いる、水酸基、ハロゲンあるいはアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、これらの官能基が分子鎖の末端に存在するものであることが好ましい。

【0079】上記架橋性シリル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性シリル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、Mw/Mnで表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得るために、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

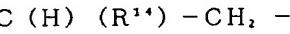
【0080】上記「リビングラジカル重合法」の中でも

\*および(E-b)の方法等を挙げることができる。

【0074】(E-a)特開平4-132706号公報等に開示されている方法で、四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレン等のハロゲン化物を連鎖移動剤として用いてラジカル重合をおこなう方法(連鎖移動剤法)。

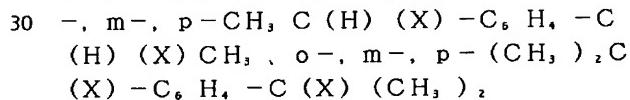
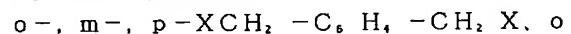
【0075】(E-b)有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法。

【0076】上記合成方法(E)において用いられる、架橋性シリル基を有する安定化カルバニオンとしては特に限定されず、下記一般式(13)で表される化合物等を挙げることができる。

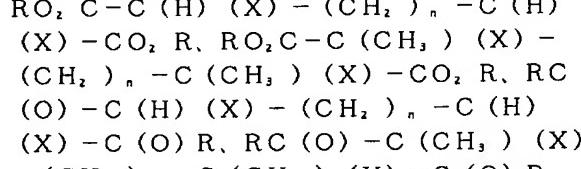


より好ましい「原子移動ラジカル重合法」を用いて、上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体を得るために、開始剤として、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を用いることが好ましい。これにより得られる反応性の高い炭素-ハロゲン結合を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体は上述の方法により、上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体に容易に変更することができる。

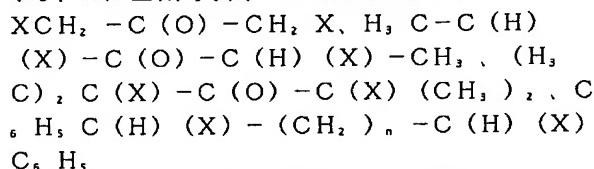
【0081】上記開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、例えば下記の化合物を挙げることができる。それらの具体例としては、



(ただし、上記式中、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>はフェニレン基を示す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を示す。),



(上記式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。nは0～20の整数を示し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を示す。),



(上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を示し、nは0～20の整数を示す。),

17

$XCH_2CO_2 - (CH_2)_n - OCOCH_2 X, CH$   
 $, C(H) (X) CO_2 - (CH_2)_n - OCOC$   
 $(H) (X) CH_3, (CH_3)_2 C(X) CO_2 -$   
 $(CH_2)_n - OCOC(X) (CH_3)_2$   
 $(\text{上記式中, } n \text{ は } 1 \sim 20 \text{ の整数を示す。})$   
 $XCH_2C(O)C(O)CH_2 X, CH_3 C(H)$   
 $(X)C(O)C(O)C(H)(X)CH_3, (CH_3)_2 C(X)C(O)C(X)(CH_3)$   
 $, o-, m-, p-XCH_2CO_2-C_6H_4-O$   
 $OCH_2 X, o-, m-, p-CH_3 C(H)(X)C$   
 $O_2-C_6H_4-OCOC(H)(X)CH_3, o-,$   
 $m-, p-(CH_3)_2 C(X)CO_2-C_6H_4-O$   
 $COC(X)(CH_3)_2, o-, m-, p-XSO_2$   
 $-C_6H_4-SO_2 X$

\*

$R^{15}R^{16}C(X)-R^{17}-R^{18}-C(H)(R^{19})CH_2-$

$[Si(R^1)_{2-b}(Y)_bO]_a-Si(R^2)_{3-a}(Y)_a \quad (14)$

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ および $Y$ は上述したものと同様である。 $R^{15}$ および $R^{16}$ は、同一または異なって水素、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基または炭素数 $7 \sim 20$ のアラルキル基を示す。 $R^{15}$ と $R^{16}$ は、他端において相互に連結していてよい。 $R^{17}$ は $-C(O)O-$ 、 $-C(O)-$ 、また

$(R^2)_{3-a}(Y)_a Si-[OSi(R^1)_{2-b}(Y)_b]_a-$

$CH_2-C(H)(R^{19})-R^{18}-C(R^{15})(X)-R^{17}-R^{16} \quad (15)$

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ および $Y$ は上述したものと同様である。

【0084】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いて上記「原子移動ラジカル重合法」をおこなうと、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有するビニル系重合体が得られる。このビニル系重合体の末端ハロゲン原子を上述した方法を用いて架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

【0085】また上記停止末端のハロゲン原子を置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、上記ビニル系重合体のハロゲン原子同士をカップリングさせることによっても、上記架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

【0086】上記停止末端のハロゲン原子を置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物としては特に限定されず、例えばポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、これらの塩；アルカリ金属硫化物等をあげることができる。

【0087】さらに上記「原子移動ラジカル重合法」において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤に用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体が得られる。このビニル系重合体の末端のハロゲン原子を上述した方法

\* (上記式中、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素を示す。) が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0082】また架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得るためには、上記「原子移動ラジカル重合法」における開始剤として、開始点を2個有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を用いる方法の他に、架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を用いる方法も好ましい。

【0083】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば下記一般式(14)または(15)で表される化合物等を挙げができる。

※は、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を示す。 $R^{18}$ は直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでいてよい炭素数 $1 \sim 10$ の2価の有機基を示す。 $R^{19}$ は水素、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 10$ のアリール基または炭素数 $7 \sim 10$ のアラルキル基を示す。

$(R^2)_{3-a}(Y)_a Si-[OSi(R^1)_{2-b}(Y)_b]_a-$

$CH_2-C(H)(R^{19})-R^{18}-C(R^{15})(X)-R^{17}-R^{16} \quad (15)$

を用いてアルケニル含有置換基に変換すれば、両分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。これらのアルケニル基を上述の方法などで架橋性シリル基に変換すれば、上記架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

【0088】上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体は、上述した方法等を随時組み合わせて得ることができるが、典型的な合成工程として下記合成例AおよびBを挙げができる。

#### 【0089】合成工程A

(1) 有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによりハロゲン原子を末端に有するビニル系重合体を合成する工程、(2) 前記工程(1)で得られるハロゲン原子を末端に有するビニル系重合体とアルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する工程、および、(3) 前記工程(2)で得られる末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の末端アルケニル基に、一般式(1)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基を含有する置換基に変換する工程からなる合成工程。

#### 【0090】合成工程B

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を合成する工

程、(2)前記工程(1)で得られるビニル系重合体と重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物とを反応させることにより末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する工程、および、(3)前記工程(2)で得られる末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の末端のアルケニル基に、一般式(1)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を附加させて架橋性シリル基を含有する置換基に変換する工程からなる合成工程。

【0091】本発明の上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分として電気、電子部品材料用組成物には該組成物の硬化を促進するための縮合触媒を配合させることができる。

【0092】上記縮合触媒としては特に限定されず、例えば、テトラブチルチタネート、テトラブロビルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノブロビルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,3-ジアザビシクロ(5,4,6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物； $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロビルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤等；の公知のシラノール縮合触媒等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0093】上記縮合触媒の配合量としては特に限定されないが、例えば、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0~10重量部が好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシル基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

【0094】本発明の電気、電子部品材料用組成物および電気、電子部品材料には、機械物性の調製を目的として、各種の充填材を配合することができる。充填材としては特に限定されず、例えば、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのこのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスパルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を上記ビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスパルーンなどから選ばれる充填材を、上記ビニル系重合体100重量部に対して5~200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0095】本発明の電気、電子部品材料用組成物および電気、電子部品材料に可塑剤を配合すると、充填材との併用により硬化物の伸びを大きくでき、また、多量の充填材を混入できる等の点から有効である。上記可塑剤としては特に限定されず、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化バラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0096】上記可塑剤は、物性の調整、性状の調節等の目的により選択して配合する。また、ビニル系重合体合成時に配合することも可能である。

【0097】上記可塑剤の配合量としては特に限定されないが、例えば、上記ビニル系重合体100重量部に対し、0~100重量部の範囲で使用すると好ましい。

【0098】本発明の電気、電子部品材料用組成物および電気、電子部品材料には、上記縮合触媒、充填材、可塑剤などが主に使用されるが、更にまた、垂れ防止剤；顔料等の着色剤；物性調整剤；接着促進剤；フェノール樹脂、硫黄、シランカップリング剤などの接着付与剤；シラノール基または加水分解性基を含有するポリシロキサンなどの変成剤；紫外線硬化性樹脂等のタックおよび耐候性改良剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤など添加剤も任意に配合することができる。

【0099】上記垂れ防止材としては特に限定されず、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹼類等を挙げることができる。これらは単独でもよく2種以上を併用してもよい。

【0100】上記着色剤としては特に限定されず、例えば、通常の無機顔料、有機顔料、染料等を挙げることができる。これらは単独でもよく2種以上を併用してもよい。

【0101】上記物性調整剤としては特に限定されず、例えば、各種シランカップリング剤として、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、アーグリシドキシプロビルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、アーグリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、アーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、アーミノプロビルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロビルメチルジメトキシシラン、アーメルカブトプロビルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロビルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等を挙げることができる。これらは単独でもよく2種以上を併用してもよい。上記物性調整剤を配合することにより、硬化物の硬度および伸びを調整することができる。

【0102】上記接着促進剤としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、各種シランカップリング剤、アルキルチタネット類、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。これらは単独でもよく2種以上を併用してもよい。

【0103】上記電気、電子部品材料用組成物がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有し、また各種プライマーを用いれば広範囲の材料に対し接着させることができるので、上記接着促進剤は必ずしも必要ではないが、上記接着促進剤を配合することにより、上記電気、電子部品材料用組成物の接着性を改善して、さらに多種類の被着体に対しても接着性を有することになる。

【0104】本発明の電気、電子部品材料用組成物は、例えば主剤として上記ビニル系重合体、充填材、および可塑剤等の成分を配合しておき、別途に、硬化剤として硬化触媒、水等の成分を配合しておいて、該主剤および該硬化剤を使用する前に混合する2液型の電気、電子部品材料用組成物として使用することもできるが、水を除くすべての配合成分を予め配合して密封保存し、施工後に空気中の湿分を吸収することにより架橋硬化できるよ

うに梱包された一液型の電気、電子部品材料用組成物として使用することもできる。使い勝手がよいことから、該一液型の電気、電子部品材料用組成物として使用するのが好ましい。

【0105】上述した種々の方法で得られる、上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を含有してなる電気、電子部品材料用組成物の用途としては、電気、電子部品材料シーリング材やコーティング材等を挙げることができ、具体的な用途には、半導体封止用樹脂、回転用含浸樹脂、絶縁用ワニス、プリント配線基板用絶縁材料、プリント配線基板用含浸樹脂、電子部品用コーティング剤、電子部品用ボッティング剤、電気、電子部品用接着剤、電子部品放熱用コンパウンドなどを挙げることができる。

【0106】本発明の電気、電子部品材料は上記電気、電子部品材料用組成物を硬化させて得られる電気、電子部品材料である。

【0107】上記電気、電子部品材料としては、シーリングした電気、電子部品材料やコーティングした電気、電子部品材料；半導体封止材；絶縁したプリント配線基板；ボッティングした電気、電子部品材料；接着した電気、電子部品材料等を挙げることができる。

【0108】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0109】合成例1 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成

窒素雰囲気下、エチレングリコール(10.9mL、1.95mmol)とビリジン(3g、3.9mmol)のTHF溶液(10mL)に2-ブロモプロピオン酸クロライド(2mL、3.35g、19.5mmol)を0°Cでゆっくり滴下した。そのままの温度で溶液を2時間攪拌した。希塩酸と酢酸エチルを加えて2層を分離し、有機層を希塩酸およびブラインで洗浄、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。揮発分を減圧下留去し、粗成生物を得た(3.07g)。この粗成生物を減圧蒸留することにより(70~73°C、0.5mmHg)、下式に示す、ヒドロキシエチル-2-ブロモプロピオネートを得た(2.14g、56%)。

H<sub>3</sub>CC(H)(Br)C(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH

【0110】次に1Lの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(112mL、100g、0.78mol)、上で得られた水酸基含有開始剤(3.07g、15.6mmol)、臭化第一銅(2.24g、15.6mmol)、2,2'-ビビリジル(4.87g、3.12mmol)、酢酸エチル(80mL)、アセトニトリル(20mL)を仕込み、窒素バーリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130°Cに50 加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、

メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(3.92mL、4.06g、31.2mmol)を加え、110°Cで2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(200mL)で希釈し、不溶分を濾別した後、濾液を10%塩酸とブラインで洗浄、有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧下留去し、末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を82g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、5100、分子量分布は1.29であった。

【0111】次に、窒素雰囲気下、得られた末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(50g)およびビリジン(10mL)のトルエン溶液(100mL)に、ウンデセン酸クロリド(7.22mL、6.81g、33.6mmol)を75°Cでゆっくりと滴下した。そのままの温度で溶液を3時間攪拌した。生成した白色固体を濾過し、有機層を希塩酸およびブラインで洗浄し、有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いて乾燥した。揮発分を減圧下に加熱して留去することにより、両分子鎖末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(43g)を得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、5400、分子量分布は1.30であった。また、<sup>1</sup>H NMR分析より、オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、2.28個であった。

【0112】次に、30mLの耐圧反応容器に、得られた両分子鎖末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)(2g)、メチルジメトキシシラン(0.32mL)、オルトギ酸メチル(0.09mL、アルケニル基に対し3当量)、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体(8.3×10<sup>-8</sup>mol/L)を仕込み、100°Cで1時間攪拌した。揮発分を減圧下に加熱して留去することにより、架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を2g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により5900、分子量分布は1.37であった。また、<sup>1</sup>H NMR分析より、オリゴマー1分子当たりに導入されたシリル基は、2.24個であった。

#### 【0113】合成例2 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成

100mLのガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(50.0mL、44.7g、0.349mol)、臭化第一銅(1.25g、8.72mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1.82mL、1.51g、8.72mmol)、およびアセトニトリル(5mL)を仕込み、冷却後、減圧脱気したのち窒素ガスで置換した。よく攪拌した後、ジエチル2,5-ジプロモアジベート(1.57g、4.36mmol)を添加し、70°Cで加熱攪拌した。60分後に1,7-オクタジエン

(6.44mL、4.80g、43.6mmol)を添加し、70°Cで加熱攪拌を2時間継続した。混合物を活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去し、粗生成物を得た。この粗生成物を酢酸エチルに溶解させ、有機層を2%塩酸およびブラインで洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いて乾燥した。揮発分を減圧下に加熱して留去することにより、末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により13100、分子量分布は1.22であった。数平均分子量基準のオレフィン官能基導入率は2.01であった。

【0114】次に得られた末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(30.5g)と、これと等重量の珪酸アルミ(協和化学製:キヨーワード700PEL)とをトルエンに混合し、100°Cで4時間攪拌した後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって得られた末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を精製した。

【0115】次に、200mLの耐圧ガラス反応容器に、上記末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(23.3g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(2.55mL、20.7mmol)、オルトギ酸ジメチル(0.38mL、3.45mmol)、および白金触媒を仕込んだ後、100°Cで3時間加熱した。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で2×10<sup>-4</sup>当量とした。この混合物の揮発分を減圧留去することにより、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。<sup>1</sup>H NMR分析より、オリゴマー1分子当たりに導入されたシリル基は、1.41個であった。

#### 【0116】合成例3 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成

50mLフラスコに臭化第一銅0.63g(4.4mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76g(4.4mmol)、アセトニトリル5mL、2,5-ジプロモアジビン酸ジエチル1.6g(4.4mmol)、ブチルアクリレート44.7g(349mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70°C7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することによりBr末端重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)で10700、分子量分布1.15であった。

【0117】次に、窒素雰囲気下、200mLフラスコに得られたBr末端重合体35g、ベンテン酸カリウム2.2g(16.1mmol)、DMAc35mLを仕込み、70°Cで4時間反応させた。反応混合液中の未反応のベンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを

水抽出精製により除去し、アルケニル末端重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で11300、分子量分布1.12であった。また<sup>1</sup>HNMR分析により重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.82個であった。

【0118】次に、200mL耐圧反応管にアルケニル末端重合体15g、メチルジメトキシシラン1.8mL(14.5mmol)オルトキ酸メチル0.26mL(2.4mmol)、白金ビス（ジビニルテトラメチルジシロキサン）10<sup>-4</sup>mmolを仕込み、100°Cで4時間反応させ、架橋性ケイ素基含有重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で11900、分子量分布1.12であった。また<sup>1</sup>HNMR分析により重合体1分子あたりの架橋性ケイ素基の個数は1.46個であった。粘度は4.4Pa·sであった。

#### 【0119】比較合成例1

##### 末端にアリル基を有するポリイソブチレンの合成

窒素置換した2Lの耐圧ガラス製重合容器に、モレキュラーシーブで乾燥させたエチルシクロヘキサン205mLおよびトルエン819mL、p-ジクミルクロライド2.89g(12.5mmol)を加えた。

【0120】イソブチレンモノマー332mL(3.91mol)を重合容器に導入し、次に2-メチルビリジン0.454g(4.88mmol)と四塩化チタン6.69mL(61.0mmol)加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン6.86g(60.0mmol)を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間120分後に、反応溶液を水で洗浄したあと、溶剤を留去することにより末端にアリル基を有するポリイソブチレンを得た。

##### 【0121】末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレンの合成

上記で得られた末端にアリル基を有する重合体200gを約75°Cまで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金（ビニルシロキサン）錯体5×10<sup>-5</sup>[eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約20時間で1640cm<sup>-1</sup>のオレフィン吸収が消失した。

【0122】得られた末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレンの粘度は360Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で4800、分子量分布1.52であった。また<sup>1</sup>HNMR分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.66個であった。

#### 【0123】比較合成例2

##### 末端に架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサン（シリコーン）の合成

200mLフラスコに分子量17200の末端ビニルボリジメチルシロキサン（アヅマックス製DMS-V25：不飽和基当量0.11eq/kg)97g、メチルジメトキシシラン2.3g(21.4mmol)、白金ビス（ジビニルテトラメチルジシロキサン）10<sup>-3</sup>mmolを加え、70°Cで6時間反応して、末端に架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサンを得た。GPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）により得られた末端に架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサンの数平均分子量は11900、分子量分布2.52であった。<sup>1</sup>HNMR(300MHz)で不饱和基由来のピークは消失し、ポリマー主鎖由来のケイ素原子に結合したメチルプロトンとメトキシシリル基のプロトンの強度比から求めたポリジメチルシロキサンポリマー1分子当たりの架橋性ケイ素基の個数は2であった。粘度は0.6Pa·sであった。

#### 【0124】比較合成例3

##### 架橋性ケイ素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

20トルエン400g、アクリル酸ブチル385g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル15g、アゾビスイソブチロニトリル6gを1Lフラスコ中で窒素バーリングしながら105°Cで7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）が得られた。この重合体の粘度は74Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）により、8500、分子量分布は2.47であった。また<sup>1</sup>HNMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は1.40個であった。

#### 【0125】比較合成例4

##### 架橋性ケイ素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

20トルエン210g、アクリル酸ブチル293g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル7.2g、アゾビスイソバレロニトリル1.8gを1Lフラスコ中で窒素バーリングしながら105°Cで7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）が得られた。この重合体の粘度は110Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）により9600、分子量分布は2.86であった。

#### 【0126】実施例1

合成例1で得られた末端に架橋性シリル基を有する重合体(1g)と硬化触媒(日東化成製、U-220、ジブチルスズジアセチルアセトナート、30mg)をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温に7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。このゴム状硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定

すると、ゲル分率は7.8%であった。

#### 【0127】実施例2

合成例2で得られた末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して、水1重量部、ジブチル錫ジメトキシド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧脱泡し、50°Cで20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、8.5%であった。

【0128】シート状硬化物から2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(測定条件: 23°C、200mm/min)。破断強度は0.34MPa、破断伸びは8.6%であった。また、その硬化物のDC100V印加時の体積固有抵抗を測定したところ、 $1 \times 10^{13}$  (Ω·cm)であった。

#### 【0129】実施例3

合成例2で得られた末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して、カーボンブラック(旭カーボン製#55G)15重量部を混合攪拌した後、水1重量部、ジブチル錫ジメトキシド1重量部を更に混合攪拌 \*

重合体	実施例4		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
	合成例3	比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3	比較合成例4	比較合成例4	比較合成例4	比較合成例4	比較合成例4	比較合成例4
Mn	11900	4800	11900	8500	9600					
Mw/Mn	1.12	1.52	2.52	2.47	2.86					
粘度(Pa·s)	4.4	3.60	0.6	7.4	11.0					
耐熱性	外観	変化なし	表面溶解	変化なし	変化なし					

【0133】実施例4、比較例2、3の試料は溶解しておらず、耐熱性は良好であった。一方比較例1は表面が溶解しており耐熱性は不十分であった。同じビニル系重合体であっても、合成例3の重合体はリビング重合法の一つである原子移動ラジカル重合法により合成しているので、フリーラジカル重合法により合成している比較合成例3および4の重合体と比較して分子量分布が狭く、粘度が低いので取り扱いが容易であった。

#### 【0134】実施例5

共沸脱水した合成例3で得られた末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して、窒素雰囲気下でメチルトリメトキシシラン1重量部、ジブチル錫ジアセチルアセトナート1重量部を順次添加し、サンプル瓶に※40

重合体	実施例5		比較例4		比較例5		比較例6	
	合成例3	比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3	比較合成例4	比較合成例4	比較合成例4	比較合成例4
深部硬化性	mm/1日	3	<1	3	3			

【0137】実施例5、比較例5、6は十分な深部硬化性を有し、一液配合として十分な性能を有していた。一方比較例4は表面に薄皮が張っただけで内部は硬化しておらず、一液配合としては不適切である。

#### 【0138】

【発明の効果】本発明の電気、電子部品材料用組成物

\*し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧脱泡し、50°Cで20時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。その硬化物のDC100V印加時の体積固有抵抗を測定したところ、 $1 \times 10^{13}$  (Ω·cm)であった。

#### 【0130】実施例4

合成例3で得られた末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して、水1重量部、ジブチル錫ジメトキシド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧脱泡し、50°Cで10日間加熱硬化させた。得られたシートを150°Cのオーブンに入れ24時間後に取り出し、表面状態を観察し、耐熱性を評価した。その結果を表1に示した。

#### 【0131】比較例1、2、3

合成例3で得られた末端に架橋性シリル基を有する重合体のかわりに、比較合成例1、2および3の重合体を用いた以外は、実施例4と同様にして得られたシート状硬化物の表面状態を観察した。その結果を表1に示した。

#### 【0132】

【表1】

※密栓保存することにより一液配合物を作製した。恒温恒湿室(23°C 60%RH)で1週間保存後、サンプルチューブに払い出した。払い出し24時間後に硬化分を取り出し、その深さ方向の厚みを測定し、深部硬化性を評価した。その結果を表2に示した。

#### 【0135】比較例4、5、6

合成例3で得られた末端に架橋性シリル基を有する重合体のかわりに、比較合成例1、2および3の重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして深部硬化性を評価した。その結果を表2に示した。

#### 【0136】

【表2】

は、上述の構成からなるもので、常温でも空気中の水分等によって速やかに硬化するため一液化が可能である。また特にリビングラジカル重合法、あるいは原子移動ラジカル重合法により得られた分子量分布の狭い低粘度の重合体を用いた該組成物は加工性あるいは取り扱い性に優れている。従って、それを硬化してなる電気、電子部

品材料は、電気特性、耐熱性、耐候性および耐水性など＊＊に優れている。

---

フロントページの続き

(72)発明者 北野 健一

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵  
化学工業株式会社機能性樹脂R Dセンター  
神戸研究所

(72)発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵  
化学工業株式会社機能性樹脂R Dセンター  
神戸研究所